



EP04/13753 03 DEC 2004

REC'D 12 JAN 2005

WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 07 SEP. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 e K / 210502

<div style="text-align: center;"> <div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">Réserve à l'INPI</div> <div style="font-size: 2em; font-weight: bold; margin-top: -10px;">19 DEC 2003</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 10px;"> <div> REMISE DES PIÈCES DATE 69 INPI LYON LIEU </div> <div style="text-align: center;"> 0314956 </div> </div> <div style="margin-top: 10px;"> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> 19 DEC. 2003 </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> 1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE </div> <div style="margin-top: 10px;"> Anne-Claire HONORE KODAK INDUSTRIE Département Brevets CRT - Zone Industrielle 71102 CHALON-SUR-SAONE Cédex </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> 87038 </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> 2 NATURE DE LA DEMANDE </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Cochez l'une des 4 cases suivantes </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Demande de brevet </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <input checked="" type="checkbox"/> </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Demande de certificat d'utilité </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <input type="checkbox"/> </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Demande divisionnaire </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <input type="checkbox"/> </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> N° Date </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <input type="checkbox"/> </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> N° Date </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> N° Date </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> 3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) </div>			
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE </div>			
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> 4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Pays ou organisation N° Date </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Pays ou organisation N° Date </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Pays ou organisation N° Date </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> 5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases) </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Nom ou dénomination sociale </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> EASTMAN KODAK COMPANY </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Prénoms </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Forme juridique </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> N° SIREN </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Code APE-NAF </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Domicile ou siège </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Rue </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Code postal et ville </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> ROCHESTER, New York 14650-2201 </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Pays </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Etats-Unis d'Amérique </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Nationalité </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> N° de téléphone <i>(facultatif)</i> </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> N° de télécopie <i>(facultatif)</i> </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Adresse électronique <i>(facultatif)</i> </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> </div>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» </div>			

Remplir impérativement la 2^{ème} page



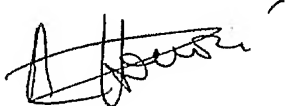
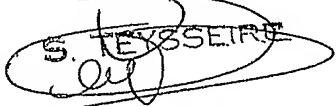
BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

16 DEC 2003
 REMISE DES PIÈCES
 DATE 69 INPI LYON
 LIEU
 N° D'ENREGISTREMENT 0314956
 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (obligatoire)	
Nom	HONORE
Prénom	Anne-Claire
Cabinet ou Société	KODAK INDUSTRIE
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	PG 9121
Adresse	Rue Département Brevets CRT - Zone Industrielle
	Code postal et ville 17 111 012 CHALON-SUR-SAONE Cédex
	Pays FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	03 85 99 7143
N° de télécopie (facultatif)	03 85 99 10 11
Adresse électronique (facultatif)	
7 INVENTEUR (S)	
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE	
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)	Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS	
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint	<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe	<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Anne-Claire HONORE - Mandataire	
	
VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE

La présente invention concerne un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre.

5 La photographie numérique est en plein essor depuis quelques années, le grand public disposant désormais d'appareils photographiques numériques performants et au coût raisonnable. On recherche donc à pouvoir réaliser des tirages photographiques à partir d'un simple ordinateur et de son imprimante, avec la meilleure qualité possible.

10 De nombreuses imprimantes, en particulier celles liées à la bureautique personnelle, utilisent la technique d'impression par jet d'encre. Il existe deux grandes familles de techniques d'impression par jet d'encre : le jet continu et la goutte à la demande.

Le jet continu est le système le plus simple. On force l'encre sous
15 pression ($3 \cdot 10^5$ Pa) à passer à travers une ou plusieurs buses de sorte que l'encre se transforme en un flux de gouttelettes. Afin d'obtenir des tailles et des espaces entre gouttes les plus réguliers possibles, on envoie des impulsions de pression régulières au moyen par exemple d'un cristal piézo-électrique en contact avec l'encre alimenté en courant alternatif haute fréquence (jusqu'à 1 MHz). Pour que
20 l'on puisse imprimer un message à l'aide d'une buse unique, il faut que chaque goutte soit contrôlée et dirigée individuellement. Pour cela, on utilise l'électrostatique : on place une électrode autour du jet d'encre à l'endroit où les gouttes se forment. Le jet se charge par induction et chaque goutte porte désormais une charge dont la valeur dépend de la tension appliquée. Les gouttes passent
25 ensuite entre deux plaques déflectrices chargées de signe opposé et suivent alors une direction donnée, l'amplitude du mouvement étant proportionnelle à la charge portée par chacune d'entre elles. Pour empêcher les autres gouttes d'atteindre le papier, on les laisse non chargées : ainsi, au lieu de se diriger vers le support elles continuent leur chemin sans être déviées et vont directement dans un réceptacle.
30 L'encre est alors filtrée et peut être réutilisée.

L'autre catégorie d'imprimante à jet d'encre est la goutte à la demande ("drop-on-demand DOD). Elle constitue la base des imprimantes jet d'encre utilisées en bureautique. Avec cette méthode, la pression dans le bac à encre n'est pas maintenue constante mais est appliquée quand un caractère doit être
5 formé. Dans un système largement répandu on trouve une rangée de 12 buses ouvertes, chacune d'entre elles étant activée par un cristal piézo-électrique. On donne à l'encre contenue dans la tête une impulsion : l'élément piézo est contracté par une tension électrique, qui provoque une diminution de volume, entraînant l'expulsion de la goutte par la buse. Quand l'élément reprend sa forme initiale, il
10 pompe dans le réservoir l'encre nécessaire pour de nouvelles impressions. La rangée de buses est ainsi utilisée pour générer une matrice colonne, de sorte qu'aucune déflexion de goutte n'est nécessaire. Une variation de ce système consiste à remplacer les cristaux piézo-électriques par de petits éléments chauffants derrière chaque buse. Les gouttes sont éjectées à la suite de la formation
15 de bulles de vapeur de solvant. L'augmentation de volume permet l'expulsion de la goutte. Enfin, il existe un système de jet d'encre à impulsion dans lequel l'encre est solide à température ambiante. La tête d'impression doit donc être chauffée pour que l'encre se liquéfie et puisse imprimer. Ceci permet un séchage rapide sur une gamme plus large de produits que les systèmes conventionnels.

20 Il existe à l'heure actuelle de nouvelles imprimantes "jet d'encre" capables de produire des images photographiques d'excellente qualité. Toutefois, elles ne peuvent pas fournir de bonnes épreuves si on utilise un papier d'impression de qualité médiocre. Le choix du papier d'impression est primordial pour la qualité d'image obtenue. Le papier d'impression doit réunir les propriétés
25 suivantes: une image imprimée de grande qualité, un séchage rapide lors de l'impression, une bonne tenue des couleurs de l'image dans le temps, un aspect lisse et brillant.

Le papier d'impression est d'une manière générale constitué d'un support revêtu d'une ou plusieurs couches en fonction des propriétés recherchées.
30 Il est possible par exemple d'appliquer sur un support une couche de primaire d'accrochage, une couche absorbante, une couche de fixation des colorants de

l'encre et une couche protectrice ou une couche de surface pour assurer la brillance du matériau. La couche absorbante absorbe la partie liquide de la composition d'encre aqueuse après création de l'image. L'élimination du liquide réduit le risque de migration de l'encre en surface. La couche de fixation des colorants de l'encre évite toute déperdition de colorant dans les fibres de la base papier de manière à obtenir une bonne saturation des couleurs tout en évitant un excès d'encre qui favoriserait l'augmentation de la taille des points d'impression et diminuerait la qualité de l'image. La couche absorbante et la couche de fixation peuvent constituer une seule couche réceptrice d'encre assurant les deux fonctions. La couche protectrice est conçue de manière à assurer une protection contre les empreintes digitales et les traces de pression des rouleaux d'insertion des imprimantes. La couche réceptrice d'encre comprend habituellement un liant, un agent receveur et divers additifs. Le but de l'agent receveur est de fixer les colorants dans le papier d'impression. Les receveurs inorganiques les plus connus sont la silice colloïdale ou encore la boehmite. Par exemple, les demandes de brevet européen EP-A-976 571 et EP-A-1 162 076 décrivent des matériaux pour l'impression par jet d'encre dans lesquels la couche réceptrice d'encre contient comme receveurs inorganiques du Ludox™ CL (silice colloïdale) commercialisé par Grace Corporation ou du Dispal™ (boehmite colloïdale) commercialisé par Sasol. Cependant, les papiers d'impression comportant une couche réceptrice d'encre contenant de tels receveurs inorganiques peuvent présenter une mauvaise stabilité d'image au cours du temps qui se manifeste par une perte de densité des couleurs.

Pour répondre aux nouveaux besoins du marché en terme de qualité photographique, de vitesse d'impression et de stabilité des couleurs, il est nécessaire de proposer un nouveau matériau destiné à l'impression par jet d'encre présentant les propriétés telles que définies ci-dessus et plus particulièrement une bonne tenue des couleurs de l'image dans le temps ainsi qu'une bonne vitesse de séchage.

Dans ce but, le nouveau matériau selon la présente invention, destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre, comprend un

support et au moins une couche réceptrice d'encre, et est caractérisé en ce que ladite couche réceptrice d'encre comprend au moins un liant hydrosoluble et au moins un polymère d'aluminosilicate susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:

- 5 a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
- 10 b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate; et
- 15 c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b),
- d) on ajoute au moins un agent chélatant de l'aluminium au polymère d'aluminosilicate, le rapport molaire entre les fonctions chélatantes de l'agent chélatant et l'aluminium du polymère d'aluminosilicate étant
- 20 supérieure ou égal à 1.

Dans toute la présente description, l'expression "fonction hydrolysable" désigne un substituant éliminé par hydrolyse au cours du procédé et en particulier à l'occasion du traitement avec l'alcali aqueux. Dans ce qui suit,

25 l'expression "alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium non modifié" ou "précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié" désigne respectivement un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne

30 comportant que des fonctions hydrolysables. D'une manière plus générale, un

composé "non modifié" est un composé qui ne comporte que des substituants hydrolysables.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon la présente invention présente une tenue des couleurs dans le temps ainsi qu'une vitesse de séchage améliorées par rapport à des matériaux pour l'impression par jet d'encre existant sur le marché.

D'autres caractéristiques apparaîtront à la lecture de la description qui suit, faite en référence aux dessins dans lesquels :

la figure 1 représente le spectre obtenu par spectroscopie Raman du polymères d'aluminosilicate utilisé pour préparer les polymères d'aluminosilicate utilisés dans la présente invention,

les figures 2, 3, 5 et 6 représentent le pourcentage de perte de densité des couleurs pour différents matériaux comparatifs et selon la présente invention exposés à l'ozone, et

la figure 4 représente le pourcentage d'encre instantanément sèche pour différents matériaux comparatif et selon l'invention.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon la présente invention comprend tout d'abord un support. Ce support est choisi en fonction de l'utilisation souhaitée. Il peut être un film thermoplastique transparent ou opaque, en particulier un film à base de polyester tel que le polyéthylène téréphtalate ou le polyméthylmétacrylate; dérivés de cellulose, tels que ester de cellulose, triacétate de cellulose, diacétate de cellulose; polyacrylates; polyimides; polyamides; polycarbonates; polystyrènes; polyoléfines; polysulfones; polyétherimides; polymères vinyliques tels que le polychlorure de vinyle; et leurs mélanges. Le support utilisé dans l'invention peut également être en papier, dont les deux faces peuvent être éventuellement recouvertes d'une couche de polyéthylène. Lorsque le support constitué de pâte de papier est enduit sur ses deux faces de polyéthylène, il est appelé Resin Coated Paper (RC Paper) et est commercialisé sous différentes marques. Ce type de support est particulièrement préféré pour constituer un matériau destiné à l'impression à jet d'encre. La face du

support qui est utilisée peut être revêtue d'une très fine couche de gélatine ou d'une autre composition afin d'assurer l'adhésion de la première couche sur le support.

Le matériau selon l'invention comprend ensuite au moins une couche réceptrice d'encre comprenant au moins un liant hydrosoluble. Ledit liant hydrosoluble peut être la gélatine ou le polyvinyle alcool. La gélatine est celle utilisée traditionnellement dans le domaine photographique. Une telle gélatine est décrite dans Research Disclosure Septembre 1994, n°36544, part IIA. *Research Disclosure* est une publication de Kenneth Mason Publications Ltd., Dudley House, 12 North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ Grande-Bretagne. La gélatine peut être obtenue chez SKW et le polyvinyle alcool chez Nippon Gohsei, ou chez Alfa Aesar.

Selon la présente invention, la couche réceptrice d'encre comprend, comme agent receveur, au moins un polymère d'aluminosilicate susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:

- a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
- b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate; et
- c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b),
- d) on ajoute au polymère d'aluminosilicate au moins un agent chélatant de l'aluminium, le rapport molaire entre les fonctions chélatantes de l'agent chélatant et l'aluminium du polymère d'aluminosilicate étant supérieure ou égal à 1.

Selon un mode de réalisation, le précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié peut être formé in situ en mélangeant en milieu aqueux (i) un composé choisi dans le groupe constitué par les sels d'aluminium, les alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium et (ii) au moins un composé
5 choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium non modifiés. Le radical alcoxyde du composé d'aluminium ou du composé de silicium non modifié contient de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, tel que méthoxyde, éthoxyde, n-propoxyde, i-propoxyde.

De préférence, on utilise un sel d'aluminium, tel qu'un halogénure
10 (par exemple chlorure ou bromure), un perhalogénate, un sulfate, un nitrate, un phosphate ou un carboxylate, et au moins un alcoxyde de silicium non modifié, tel que l'orthosilicate de tétraméthyle ou de tétraéthyle.

On peut utiliser un seul alcoxyde de silicium non modifié ou un mélange d'alcoxydes de silicium non modifiés, ou un seul chloroalcoxyde de
15 silicium non modifié ou un mélange de chloroalcoxydes de silicium non modifiés, ou un mélange d'alcoxydes et de chloroalcoxydes de silicium non modifiés.

De préférence, on utilise un halogénure d'aluminium, tel que le chlorure, et un alcoxyde de silicium non modifié. Dans la pratique, le mélange est effectué à température ordinaire entre 15°C et 35°C, de préférence entre 20°C et
20 25°C, en ajoutant l'alcoxyde de silicium, pur ou dilué dans un co-solvant tel qu'un alcool, au sel d'aluminium en solution aqueuse, sous agitation, jusqu'à obtenir un mélange limpide et homogène. On obtient ainsi un précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié. Le temps d'agitation varie entre 10 et 180 minutes, et est de préférence égal à 120 minutes.

25 Selon l'étape a) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention, le précurseur ou un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium non modifié est ensuite mis en contact avec un alcali aqueux, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6, et le rapport molaire
30 alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3. Avantageusement, la concentration en aluminium est comprise entre $1,5 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l et de manière encore plus

préférée entre $4,4 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l. De préférence, le rapport Al/Si molaire est compris entre 1 et 2.

De préférence, on utilise une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, de potassium ou de lithium, de diéthylamine ou de triéthylamine, d'une
5 concentration comprise 0,5M et 3M, et de préférence égale à 3M. L'alcali peut également se trouver sous forme d'une solution hydroalcoolique.

L'alcali est ajouté au précurseur ou à l'alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium non modifié à une vitesse de préférence comprise entre 50 et 650 mmoles/heure.

10 L'addition de l'alcali lors de l'étape a) s'effectue en présence de groupes silanol. Ces groupes peuvent être fournis par des particules ou des billes de verre ou de silice (laine de verre), qui présentent des groupes hydroxy superficiels. Lorsque le volume de liquide à traiter devient important, il peut être souhaitable d'augmenter la quantité de billes. Le diamètre des billes peut être
15 compris entre 0,2 et 5 mm et de préférence entre 1 et 3 mm. Pour simplifier la mise en oeuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention, la préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium peut également s'effectuer en présence de groupes silanol, par exemple en faisant circuler le mélange sur un lit de billes de verre.

20 Après l'ajout de l'alcali, l'étape b) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention consiste à agiter le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former ledit polymère d'aluminosilicate.

25 Ensuite, l'étape c) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention consiste à éliminer du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b), tels que les ions résiduels provenant essentiellement de l'alcali utilisé lors de l'étape a).

L'élimination des ions résiduels peut s'effectuer par lavage par sédimentations successives ou par diafiltration. Le polymère d'aluminosilicate résultant de l'étape
30 c) peut ensuite être concentré par centrifugation ou par nanofiltration.

Dans un premier mode de mise en œuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention, on ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 2,3. Le pH est dans ce cas maintenu entre 4 et 5, et de préférence entre 4,2 et 4,3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention sous forme de dispersion. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration.

Dans un deuxième mode de mise en œuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention, on ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration, le polymère d'aluminosilicate ayant été au préalable redispersé par ajout d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique ou un mélange des deux.

Dans un troisième mode de mise en œuvre, le procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention comprend une étape e) supplémentaire, après l'étape b) et avant l'étape c). Ladite étape e) consiste à ajouter en quelques minutes une quantité supplémentaire d'alcali aqueux pour atteindre le rapport molaire alcali/Al égal à 3 si ce rapport n'a pas déjà été atteint au cours de l'étape a). On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration, le polymère d'aluminosilicate ayant été au préalable redispersé par ajout d'acide chlorhydrique. L'étape c) peut également s'effectuer par lavage à l'eau osmosée par sédimentations successives, suivie d'une concentration par centrifugation.

Le polymère d'aluminosilicate résultant de l'étape c) suivie d'une concentration, se présente sous la forme d'un gel physique. Le rapport molaire

Al/Si est compris entre 1 et 3,6. Un tel polymère est décrit dans la demande de brevet WO 03/07579.

Le procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention comprend également une étape d) selon laquelle on ajoute au polymère d'aluminosilicate au moins un agent chélatant de l'aluminium, le rapport molaire entre les fonctions chélatantes de l'agent chélatant et l'aluminium du polymère d'aluminosilicate étant supérieure ou égal à 1. L'étape d) peut être appliquée directement au polymère d'aluminosilicate résultant de l'étape b) ou de l'étape c). De préférence, l'étape d) est appliquée directement au polymère d'aluminosilicate résultant de l'étape c). Le mélange est ensuite agité. Une évacuation sous vide permet d'obtenir le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention sous forme solide.

Ledit agent chélatant de l'aluminium est choisi parmi le groupe comprenant les acides carboxyliques, les acides phosphoniques, les acides phosphiniques, les acides sulfoniques, les acides difonctionnels, leurs esters et anhydrides, et les amino acides. De préférence, ledit agent chélatant de l'aluminium est choisi parmi le groupe comprenant HCOOH , R_1COOH , où R_1 est choisi parmi le groupe $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$, n étant compris entre 0 et 12, CF_3 , C_6H_5 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, les cycles aromatiques substitués, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$; $\text{R}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ où R_2 est choisi parmi le groupe comprenant CH_3 , C_6H_5 , $\text{R}_3\text{SO}_3\text{H}$ où R_3 est choisi parmi le groupe comprenant $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$, n étant compris entre 0 et 5; $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, $n = 0-8$; les acides difonctionnels aromatiques; $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$, $n = 2, 4$; les hydroxy acides aliphatiques; $\text{HOOC}(\text{CH}_2\text{OH})_n\text{COOH}$, $n = 1-2$; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. De préférence, l'agent chélatant de l'aluminium est l'acide acétique.

Le solvant utilisé pour l'agent chélatant de l'aluminium est généralement de l'eau mais d'autres solvants miscibles avec l'eau peuvent être utilisés pour solubiliser l'agent chélatant avant son addition au polymère d'aluminosilicate résultant de l'étape c).

L'étape d) peut aussi être appliquée au moment de la préparation de la composition de couchage pour la couche réceptrice d'encre à partir d'un polymère d'aluminosilicate résultant de l'étape c), et de préférence lyophilisé.

5 L'étape d) peut comprendre une première addition d'acide acétique suivie de l'addition d'un autre agent chélatant de l'aluminium. Ce procédé est particulièrement préféré pour améliorer la chélation des agents chélatants de l'aluminium présentant des groupes à fort encombrement stérique, et à caractère hydrophobe.

10 La quantité d'agent chélatant de l'aluminium est définie par le rapport molaire entre les fonctions chélatantes de l'agent chélatant et l'aluminium du polymère d'aluminosilicate. Ce rapport molaire est supérieure ou égal à 1. De préférence, il est compris entre 1 et 4. De préférence, il est supérieur ou égal à 2 lorsque l'étape d) est appliquée directement au polymère d'aluminosilicate résultant de l'étape c) pour préparer un polymère d'aluminosilicate résultant de
15 l'étape d).

L'introduction d'un agent chélatant de l'aluminium permet de modifier la surface du polymère d'aluminosilicate en formant un chélate. Le groupe fonctionnel de l'agent chélatant permet d'augmenter l'affinité du polymère d'aluminosilicate avec le milieu dans lequel il est utilisé. De plus, il a été démontré
20 qu'en présence d'un système ternaire polymère d'aluminosilicate/agent chélatant/liant hydrosoluble et lorsque le rapport molaire entre les fonctions chélatantes de l'agent chélatant et l'aluminium du polymère d'aluminosilicate est supérieur ou égal à 1, il se forme dans la couche réceptrice d'encre des agrégats permettant d'augmenter la porosité de la couche et donc la vitesse de séchage de
25 l'encre. Les agrégats ne sont pas présents dans la composition de couchage destinée à être enduite sur le support pour constituer la couche réceptrice d'encre, mais ne se forment que pendant le séchage.

Le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention résultant de l'étape d) se présente sous la forme d'un gel physique. Le rapport
30 molaire Al/Si est compris entre 1 et 3.6.

Une lyophilisation subséquente permet d'obtenir le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention sous forme de poudre. Un tel polymère d'aluminosilicate peut être caractérisé en ce qu'il présente un spectre Raman comprenant dans la zone spectrale 200-600 cm^{-1} une bande large située à 250 \pm 6 cm^{-1} , une bande large et intense située à 359 \pm 6 cm^{-1} , un épaulement situé à 407 \pm 7 cm^{-1} , et une bande large située à 501 \pm 6 cm^{-1} , ainsi que les bandes caractéristiques de l'agent chélatant sous sa forme de chélate, le spectre Raman étant réalisé sur le polymère d'aluminosilicate obtenu après l'étape d) et lyophilisé.

La couche réceptrice d'encre comprend entre 5 et 95% en poids de polymère d'aluminosilicate par rapport au poids total de la couche réceptrice d'encre à l'état sec.

Pour réaliser la composition de couchage destinée à être enduite sur le support pour constituer la couche réceptrice d'encre du matériau décrit ci-dessus, le liant hydrosoluble est dilué dans de l'eau pour ajuster sa viscosité et faciliter son enduction. La composition se présente alors sous la forme d'une solution aqueuse ou d'une dispersion contenant tous les composants nécessaires. Lorsque le polymère d'aluminosilicate tel qu'obtenu ci-dessus est utilisé pour la préparation de la composition sous forme d'une poudre, cette poudre doit être très fine.

La composition peut comprendre également un surfactant pour améliorer ses propriétés d'enduction. La composition peut être couchée sur le support selon n'importe quel procédé d'enduction approprié, tel que l'enduction à lame, au couteau, ou au rideau. La composition est appliquée avec une épaisseur comprise approximativement entre 20 et 300 μm à l'état humide, de préférence entre 100 et 300 μm et de préférence égale à 200 μm . La composition formant la couche réceptrice d'encre peut être appliquée sur les deux faces du support. Il est également possible de prévoir au dos du support revêtu de la couche réceptrice d'encre, une couche antistatique ou anti enroulement.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon l'invention peut comprendre, en plus de la couche réceptrice d'encre décrite ci-dessus, d'autres couches ayant une autre fonction, disposées au-dessus

ou au-dessous de ladite couche réceptrice d'encre. La couche réceptrice d'encre ainsi que les autres couches peuvent comprendre tous les autres additifs connus de l'homme du métier pour améliorer les propriétés de l'image obtenue, tels que des absorbeurs de rayons UV, des azurants optiques, des antioxydants, des plastifiants, etc....

La couche réceptrice d'encre utile dans la présente invention présente une épaisseur comprise généralement entre 1 μm et 50 μm à l'état sec. Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre comprenant une telle couche réceptrice d'encre présente une tenue des couleurs dans le temps ainsi qu'une vitesse de séchage améliorées. Il peut être utilisé pour tout type d'imprimante à jet d'encre ainsi que pour toutes les encres développées pour cette technologie.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

1) Préparation de différents polymères d'aluminosilicate

Synthèse n° 1

On prépare un polymère d'aluminosilicate utilisé pour préparer les polymères d'aluminosilicate utilisés dans la présente invention. Un tel polymère d'aluminosilicate est décrit dans la demande de brevet WO 03/07579.

A 100 l d'eau osmosée on ajoute 4,53 moles d' AlCl_3 , 6 H_2O , puis 2,52 moles d'orthosilicate de tétraéthyle. On agite ce mélange et on le fait circuler simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié dure 60 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention, on ajoute au précurseur 10,5 moles de NaOH 3M en deux heures. Le milieu réactionnel se trouble. Selon l'étape b) du procédé de préparation, on agite le mélange pendant 18 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de billes de verres. Puis, selon l'étape e) du procédé de préparation, on rajoute 3,09 moles de NaOH 3M en 10 minutes. La concentration en aluminium est égale à $4,4 \times 10^{-2}$ mol/l, le rapport

molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 3. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate sous forme de suspension. Ce polymère est identifié par sa signature Raman, représentée par la figure 1, le polymère ayant été lyophilisé pour obtenir sa signature Raman.

5 Dans tous les exemples décrits, on utilise, pour obtenir les spectres Raman, un spectromètre Raman Bruker RFS 100 (longueur d'onde excitatrice par laser: 1064 nm, puissance 800 mW, 512 scans). L'acquisition des spectres est faite en mode réflexion (180°) à l'aide d'un objectif à miroir héli-cylindrique. Les échantillons sont analysés sous forme solide (obtenue par lyophilisation) sans
10 préparation particulière. On privilégie le spectre Raman au spectre infra rouge, car les matériaux utilisés dans la présente invention sont riches en eau et le spectre infra rouge du matériau est alors masqué par l'eau. Ce problème n'apparaît pas avec la technologie des spectres Raman. Les matériaux qui présentent la même signature Raman appartiennent à la même famille.

15 L'étape c) du procédé de préparation consiste à laisser sédimenter la suspension de polymère pendant 24 heures, puis à écarter le surnageant pour récupérer le sédiment. Ensuite, on ajoute au sédiment 166g de HCl à 37%, préalablement dilué 10 fois, pour obtenir le polymère d'aluminosilicate sous forme de dispersion. La dispersion est ensuite diafiltrée sur une membrane de
20 nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de 6 m²) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. On concentre le rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 20% en poids de polymère d'aluminosilicate.

25 Synthèse n° 2

On prépare un polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention avec un rapport molaire initial entre les fonctions chélatantes de l'agent chélatant et l'aluminium du polymère d'aluminosilicate égal à 2.

On reproduit le procédé de préparation de la synthèse n°1. On
30 utilise 100 g du gel de polymère d'aluminosilicate obtenu par la synthèse n°1 (quantité d'aluminium = 1.54 g, 57 mmols, mesurée par spectrométrie d'émission

atomique, source plasma à couplage inductif (ICP-AES)) et l'on dilue ce gel dans 100 g d'eau osmosée. Puis, selon l'étape d) du procédé de préparation, on ajoute au gel 6,8 g (114 mmoles) d'acide acétique glacial. Le rapport molaire entre les fonctions chélatantes de l'acide acétique et l'aluminium du polymère d'aluminosilicate égal à 2. Le mélange est agité pendant 2 jours. L'excès d'eau et d'acide acétique est distillé sous vide à 35°C. Une poudre blanche est obtenue.

Le spectre Raman de ce polymère d'aluminosilicate montre les bandes caractéristiques du polymère d'aluminosilicate obtenu par la synthèse n° 1 ainsi que les bandes caractéristiques de l'agent chélatant sous forme d'un acétate.

Synthèse n° 3

On prépare un polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention avec un rapport molaire initial entre les fonctions chélatantes de l'agent chélatant et l'aluminium du polymère d'aluminosilicate égal à 1.

On reproduit le procédé de préparation de la synthèse n° 1. On utilise 18 g du gel de polymère d'aluminosilicate obtenu par la synthèse n°1 (quantité d'aluminium = 425 mg, 15 mmoles, mesurée par ICP-AES) et l'on dilue de gel dans 8,8 g d'eau osmosée. Puis, selon l'étape d) du procédé de préparation, on ajoute au gel 1,4 g (15 mmoles) d'acide méthyl phosphonique. Le rapport molaire entre les fonctions chélatantes de l'acide méthyl phosphonique et l'aluminium du polymère d'aluminosilicate égal à 1. Le mélange est agité pendant 2 jours. L'excès d'eau est distillé sous vide à 35°C. Une poudre blanche est obtenue.

Le spectre Raman de ce polymère d'aluminosilicate montre les bandes caractéristiques du polymère d'aluminosilicate obtenu par la synthèse n°1 ainsi que les bandes caractéristiques de l'agent chélatant sous forme d'un phosphonate.

Synthèse n° 4

On prépare un polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention avec un rapport molaire initial entre les fonctions chélatantes de l'agent chélatant et l'aluminium du polymère d'aluminosilicate égal à 1.

5 On reproduit le procédé de préparation de la synthèse n° 1. On utilise 20 g du gel de polymère d'aluminosilicate obtenu par la synthèse n° 1 (quantité d'aluminium = 798 mg, 29,5 mmols, mesurée par ICP-AES) et l'on dilue ce gel dans 20 g d'eau osmosée. Puis, selon l'étape d) du procédé de préparation, on ajoute au gel 2,8 g (29,5 mmols) d'acide méthyl sulfonique. Le rapport molaire
10 entre les fonctions chélatantes de l'acide méthyl phosphonique et l'aluminium du polymère d'aluminosilicate égal à 1. Le mélange est agité pendant 2 jours. L'excès d'eau est distillé sous vide à 35°C. Une poudre blanche est obtenue.

Le spectre Raman de ce polymère d'aluminosilicate montre les bandes caractéristiques du polymère d'aluminosilicate obtenu par la synthèse n°1
15 ainsi que les bandes caractéristiques de l'agent chélatant sous forme d'un sulfonate.

Synthèse n° 5

On prépare un polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention avec un rapport molaire initial entre les fonctions chélatantes de l'agent
20 chélatant et l'aluminium du polymère d'aluminosilicate égal à 2.

On reproduit le procédé de préparation de la synthèse n° 1. On utilise 50 g du gel de polymère d'aluminosilicate obtenu par la synthèse n°1 (quantité d'aluminium = 1,23 g, 45,5 mmols, mesurée par ICP-AES) et l'on dilue ce gel
25 dans 25 g d'eau osmosée. Puis, selon l'étape d) du procédé de préparation, on ajoute au gel 9,3 g (91 mmols) d'acide valérique. Le rapport molaire entre les fonctions chélatantes de l'acide valérique et l'aluminium du polymère d'aluminosilicate égal à 2. Le mélange est agité pendant 2 jours. L'excès d'eau est distillé sous vide à 35°C.

30 Une poudre blanche est obtenue.

Le spectre Raman de ce polymère d'aluminosilicate montre les bandes caractéristiques du polymère d'aluminosilicate obtenu par la synthèse n° 1 ainsi que les bandes caractéristiques de l'agent chélatant sous forme d'un carboxylate.

5 Synthèse n° 6

A titre comparatif, on prépare un polymère d'aluminosilicate tel que décrit dans la synthèse n° 2 mais avec un rapport molaire initial entre les fonctions chélatantes de l'agent chélatant et l'aluminium du polymère d'aluminosilicate égal à 0,5.

10 On reproduit le procédé de préparation de la synthèse n°1. On utilise 100 g de gel de polymère d'aluminosilicate obtenu par la synthèse n°1 (quantité d'aluminium = 1.54 g, 57 mmol, mesurée par ICP-AES) et l'on dilue ce gel dans 100 g d'eau osmosée. De l'acide acétique glacial (1.7 g, 28.5 mmol) est ajouté au gel. Le rapport molaire entre les fonctions chélatantes de l'acide acétique et
15 l'aluminium du polymère d'aluminosilicate égal à 0,5. Le mélange est agité pendant 2 jours. L'excès d'eau et d'acide acétique est distillé sous vide à 35°C. Une poudre blanche est obtenue.

Le spectre Raman de ce polymère d'aluminosilicate montre les bandes caractéristiques du polymère d'aluminosilicate tel qu'obtenu par la synthèse
20 n° 1 ainsi que les bandes caractéristiques de l'agent chélatant sous forme d'un acétate.

2) Préparation des compositions destinées à être couchées sur un support pour constituer une couche réceptrice d'encre

On utilise comme liant hydrosoluble de l'alcool polyvinylique de
25 poids moléculaire supérieur à 100 000, taux d'hydrolyse de 86% (Gohsenol™ GH23 commercialisé par Nippon Gohsei) dilué à 9% en poids dans de l'eau osmosée. Les compositions A comprennent comme agent receveur les polymères d'aluminosilicates préparés selon les synthèses 2 à 6.

Toutes les compositions de couchage A sont obtenues en mélangeant:

30 10,1 g d'eau osmosée
2 g de polymère d'aluminosilicate (matière sèche)

2,7 g d'alcool polyvinylique à 9% (rapport PVA /polymère
d'aluminosilicate = 0,12)

Lorsque le polymère d'aluminosilicate est sous forme de poudre, il
est nécessaire de broyer finement les particules au préalable. Le mélange est
5 homogénéisé par cisaillement pendant 1 nuit.

D'autres compositions de couchage B et C sont obtenues en
mélangeant directement l'agent chélatant et le polymère d'aluminosilicate obtenu
par la synthèse n° 1 au moment de la préparation de la composition de couchage
avant enduction, avec un rapport molaire entre les fonctions chélatantes de l'agent
10 chélatant et l'aluminium du polymère d'aluminosilicate égal à 1.

La composition de couchage B est obtenue en mélangeant:

9,15 g d'eau osmosée
0,95 g d'acide acétique glacial (15,8 mmoles)
2 g de polymère d'aluminosilicate de la synthèse n°1 (matière
15 sèche, 427 mg d'aluminium, 15,8 mmoles)
2,7 g d'alcool polyvinylique à 9% (rapport PVA /polymère
d'aluminosilicate = 0,12)

Lorsque le polymère d'aluminosilicate est sous forme de poudre, il est nécessaire
de broyer finement les particules au préalable. Le mélange est homogénéisé par
20 cisaillement pendant 1 nuit.

La composition de couchage C est obtenue en mélangeant:

4,34 g d'eau osmosée
0,76 g d'acide méthyl phosphonique (7,9 mmoles)
1 g de polymère d'aluminosilicate de la synthèse n°1 (matière
25 sèche, 213 mg d'aluminium, 7,9 mmoles)
1,35 g d'alcool polyvinylique à 9% (rapport PVA /polymère
d'aluminosilicate = 0,12)

Lorsque le polymère d'aluminosilicate est sous forme de poudre, il est nécessaire
de broyer finement les particules au préalable. Le mélange est homogénéisé par
30 cisaillement pendant 1 nuit.

3) Préparation des matériaux destinés à la formation d'images par impression par jet d'encre

Pour cela, on place sur un enducteur un support du type Resin Coated Paper enduit au préalable d'une très mince couche de gélatine et maintenu sur l'enducteur par dépression. On enduit ce support d'une composition telle que
 5 préparée selon le paragraphe 2 au moyen d'un couteau. L'épaisseur humide est de 125 μm pour les exemples 1, 2, 4, 5, et de 200 μm pour les exemples 6 et 7. Puis, on laisse sécher pendant 3 heures à l'air ambiant (21°C).

Les matériaux obtenus correspondent aux exemples indiqués dans
 10 le tableau I ci-dessous en précisant l'agent receveur utilisé dans la couche réceptrice d'encre.

Tableau I

Matériau	Composition	Agent receveur dans la couche réceptrice d'encre
Ex 1 (inv.)	A	Aluminosilicate préparé selon la synthèse n°2
Ex 2 (inv.)	A	Aluminosilicate préparé selon la synthèse n°3
Ex 3 (inv.)	A	Aluminosilicate préparé selon la synthèse n°4
Ex 4 (inv.)	A	Aluminosilicate préparé selon la synthèse n°5
Ex 5 (comp.)	A	Aluminosilicate préparé selon la synthèse n°6
Ex 6 (inv.)	B	Aluminosilicate préparé selon la synthèse n°1 /acide acétique
Ex 7 (inv.)	C	Aluminosilicate préparé selon la synthèse n°1 /acide méthyl phosphonique

4) Evaluation de la tenue des couleurs au cours du temps

Pour évaluer la tenue des couleurs au cours du temps, on réalise
 15 pour chaque matériau obtenu un test d'altération des couleurs par exposition à l'ozone. Pour cela, on imprime, sur chaque matériau, des mires composées de quatre couleurs, noir, jaune, cyan et magenta en utilisant une imprimante KODAK PPM 200 et l'encre associée ou une imprimante Epson 690 et l'encre associée. Les
 20 mires sont analysées au moyen d'un densitomètre GretagMacbeth Spectrolino qui mesure l'intensité des différentes couleurs. Puis les matériaux sont placés au noir

dans une pièce à atmosphère contrôlée en ozone (60 ppb) pendant 3 semaines. Chaque semaine, on suit à l'aide du densitomètre l'éventuelle dégradation de la densité des couleurs. Si les pertes de densité sont inférieures à 30% au bout de 3 semaines, pour toutes les couleurs, on considère que le matériau permet d'obtenir
5 une impression particulièrement stable.

La figure 2 représente le pourcentage de perte de densité pour les quatre couleurs de la mire au bout de trois semaines pour les exemples 1, 2 et 4 à 7 imprimés avec l'imprimante Kodak PPM 200. Pour l'exemple 5, le pourcentage de perte de densité est observé pour la densité originale égale à 0,5. Pour les autres
10 exemples, le pourcentage de perte de densité est observé pour la densité originale égale à 1.

La figure 3 représente le pourcentage de perte de densité pour les quatre couleurs de la mire au bout de trois semaines pour les exemples 1 à 5 et 7 imprimés avec l'imprimante Epson 680. Pour l'exemple 5, le pourcentage de perte
15 de densité est observé pour la densité originale égale à 0,5. Pour les autres exemples, le pourcentage de perte de densité est observé pour la densité originale égale à 1.

Les lettres K, C, M, Y représentent respectivement les couleurs noire, cyan, magenta et jaune.

20 On remarque que les matériaux selon l'invention présentent une très bonne tenue des couleurs dans le temps.

5) Observation de l'état de surface des matériaux

L'état de surface des matériaux obtenus est observé en microscopie
25 électronique à balayage Philips XL30 Sfeg.

L'observation de la couche réceptrice du matériau selon l'exemple 5 montre que la surface est lisse, sans agrégats.

L'observation de la couche réceptrice du matériaux selon les exemples 1 à 4 et 6 et 7 montre que la surface est rugueuse, constituée d'agrégats
30 dont la taille est comprise entre les valeurs indiquées dans le tableau II suivant :

Tableau II

Matériau	Taille des agrégats (µm)
Ex 1 (inv.)	0,6 – 2
Ex 2 (inv.)	0,2 – 20
Ex 3 (inv.)	0,5 – 4,5
Ex 4 (inv.)	0,1 – 3
Ex 6 (inv.)	0,4 – 2,5
Ex 7 (inv.)	0,8 – 12

Ces résultats montrent que les agrégats dans la couche réceptrice d'encre ne se forment que lorsque le système ternaire polymère d'aluminosilicate/agent chélatant/liant hydrosoluble est utilisé avec un rapport molaire entre les fonctions chélatantes de l'agent chélatant et l'aluminium du polymère d'aluminosilicate supérieur à 1.

6) Mesure de la brillance

On mesure la brillance pour les différents matériaux obtenus à l'aide d'un appareil Picogloss 560 (géométrie de 60°) commercialisé par Erichsen. Les résultats sont indiqués dans le tableau III ci-dessous:

Tableau III

Matériau	Brillance (%)
Ex 1 (inv.)	3
Ex 2 (inv.)	3
Ex 3 (inv.)	3
Ex 4 (inv.)	3
Ex 5 (comp.)	70
Ex 6 (inv.)	3
Ex 7 (inv.)	3

Les résultats du tableau III montrent que les matériaux selon les exemples 1 à 4 et 6 et 7 ne sont pas brillants du fait de la formation d'agrégats de

grande taille dans la couche réceptrice d'encre. Le matériau selon l'exemple 5 présente une bonne brillance du fait de l'absence d'agrégat.

7) Evaluation du temps de séchage

5 Pour les matériaux obtenus selon les exemples 1, 5 et 6, on évalue le temps de séchage de l'encre après impression. Pour cela, on imprime, sur chacun de ces matériaux, des mires composées de quatre couleurs, noir, jaune, cyan et magenta en utilisant une imprimante KODAK PPM 200 et l'encre associée, en utilisant les paramètres d'impression qualité photographie. En fin d'impression, 10 une feuille de papier est immédiatement appliquée sur la mire fraîchement imprimée. La densité optique des couleurs transférées est ensuite mesurée au densitomètre GretagMacbeth Spectrolino et la valeur %sec est déduite par la formule :

$$\%Sec = \left(1 - \frac{1 - 10^{-D_{mes}}}{1 - 10^{-D_{ref}}} \right) \times 100$$

15 où D_{mes} est la densité optique mesurée sur l'image de la mire transférée moins D_{min} (densité du matériau obtenu non imprimé).

D_{ref} est la densité optique mesurée sur une mire imprimée sur la feuille de papier ordinaire moins D_{min} .

20 Plus le pourcentage %Sec est élevé, moins l'encre a transféré et plus l'impression a séché rapidement. Pour une valeur de 100%, l'impression est instantanément sèche.

La figure 4 représente la valeur %sec en sortie d'imprimante pour les matériaux obtenus selon les exemples 1, 5 et 6. On remarque que le matériau 25 selon l'exemple comparatif 5, ne présentant pas d'agrégat, a un temps de séchage de l'encre après impression beaucoup plus long que celui obtenu pour les matériaux selon les exemples de l'invention 1 et 6, présentant des agrégats dans la couche réceptrice d'encre. La formation d'agrégats permet d'améliorer la rapidité de séchage de l'encre.

8) Diminution de la taille des agrégats

a) Effet de la dilution

On reproduit la composition de couchage B utilisée pour l'exemple
5 6 (liant hydrosoluble : alcool polyvinylique de poids moléculaire supérieur à 100
000, taux d'hydrolyse de 86%, Gohsenol™ GH23 commercialisé par Nippon
Gohsei), mais en diluant la formulation de la composition de couchage B et en
augmentant le rapport PVA /polymère d'aluminosilicate.

10 La composition de couchage D est obtenue en mélangeant:

10,5 g d'eau osmosée

0,475 g d'acide acétique glacial (7,9 mmoles)

1 g de polymère d'aluminosilicate de la synthèse n°1 (matière
sèche, 213 mg d'aluminium, 7,9 mmoles)

15 2,7 g d'alcool polyvinylique à 9% (rapport PVA /polymère
d'aluminosilicate = 0,25)

Lorsque le polymère d'aluminosilicate est sous forme de poudre, il
est nécessaire de broyer finement les particules au préalable. Le mélange est
20 homogénéisé par cisaillement pendant 1 nuit.

Le matériau est préparé comme décrit au paragraphe 3, avec une
épaisseur humide de 300 µm. On obtient le matériau selon l'exemple 8.

L'observation de l'état de surface du matériau de l'exemple 8 est
réalisée comme décrit au paragraphe 5. Elle montre que la surface est rugueuse,
25 constituée d'agrégats dont la taille est comprise entre 0,3 et 0,6 µm.

La brillance des matériaux est mesurée comme décrit au paragraphe
6.

Le matériau selon l'exemple 8 présente une brillance de 25%.

Ces résultats montrent que l'utilisation d'une quantité plus élevée
30 d'alcool polyvinylique et la dilution de la formule permettent d'avoir des agrégats
de plus petites tailles. En conséquence, la brillance de la couche réceptrice d'encre

est améliorée par rapport à l'exemple 6 réalisé avec moins d'alcool polyvinylique et une formulation moins diluée.

b) Effet du poids moléculaire et du taux d'hydrolyse du liant
5 hydrosoluble

Dans ces exemples, la composition de couchage est obtenue en mélangeant directement l'agent chélatant et le polymère d'aluminosilicate obtenu par la synthèse n° 1 au moment de la préparation de la composition de couchage avant enduction, avec un rapport molaire entre les fonctions chélatantes de l'agent
10 chélatant et l'aluminium du polymère d'aluminosilicate égal à 1.

On utilise comme liant hydrosoluble de l'alcool polyvinylique de faible poids moléculaire 22000-25000, taux d'hydrolyse 88% (commercialisé par Alfa Aesar) dilué à 9% en poids dans de l'eau osmosée pour l'exemple 9 et de l'alcool polyvinylique de faible poids moléculaire 22000-25000, taux d'hydrolyse
15 98% (commercialisé par Alfa Aesar) dilué à 9% en poids dans de l'eau osmosée pour les exemples 10 et 11. L'agent receveur est le polymère d'aluminosilicate préparé selon la synthèse n° 1 et l'agent chélatant est l'acide acétique.

Les compositions de couchage pour les exemples 9 et 10 sont obtenues en mélangeant :

20 6,8 g d'eau osmosée
0,71 g d'acide acétique glacial (11,8 mmoles)
1,5 g de polymère d'aluminosilicate de la synthèse n°1 (matière sèche, 320 mg d'aluminium, 11,8 mmoles)
2 g d'alcool polyvinylique à 9% (rapport PVA /polymère
25 d'aluminosilicate = 0,12)

La composition de couchage pour l'exemple 11 est obtenue en mélangeant :

30 4,7 g d'eau osmosée
0,32 g d'acide acétique glacial (5,3 mmoles)

0,673 g de polymère d'aluminosilicate de la synthèse n°1
(matière sèche, 143 mg d'aluminium, 5,3 mmoles)
1,88 g d'alcool polyvinylique à 9% (rapport PVA /polymère
d'aluminosilicate = 0,25)

5

La formulation de la composition de couchage de l'exemple 11 est plus diluée que celle de l'exemple 10 et le rapport PVA/polymère d'aluminosilicate est plus élevé.

10 Lorsque le polymère d'aluminosilicate est sous forme de poudre, il est nécessaire de broyer finement les particules au préalable. Le mélange est homogénéisé par cisaillement pendant 1 nuit.

Les matériaux selon les exemples 9 à 11 sont préparés comme décrit au paragraphe 3, avec une épaisseur humide de 200 μm pour les exemples 9 et 10, et de 300 μm pour l'exemple 11.

15 L'évaluation de la tenue des couleurs au cours du temps est réalisée comme décrit au paragraphe 4.

La figure 5 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité originale à 1 pour les quatre couleurs de la mire au bout de trois semaines pour l'exemple 10 imprimé avec l'imprimante Kodak PPM 200.

20 La figure 6 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité originale à 1 pour les quatre couleurs de la mire au bout de trois semaines pour l'exemple 10 imprimé avec l'imprimante Epson 680.

On remarque que le matériau selon l'exemple 10 selon l'invention présente une très bonne tenue des couleurs dans le temps.

25 L'observation de l'état de surface des matériaux obtenus est réalisée comme décrit au paragraphe 5, la brillance des matériaux est mesurée comme décrit au paragraphe 6.

Les résultats sont résumés dans le tableau IV

Tableau IV

Matériau	Poids moléculaire PVA	Taux hydrolyse	PVA /polymère d'aluminosilicate	Etat de surface	Taille agrégats (µm)	Brillance (%)
Ex 6 (inv.)	>100 000	86%	0,12	Surface rugueuse, agrégats	0,4-2,5	3
Ex 9 (inv.)	22000-25000	88%	0,12	Surface non lisse	-	20
Ex 10 (inv.)	22000-25000	98%	0,12	Surface rugueuse, agrégats	0,4-0,5	28
Ex 11 (inv.)	22000-25000	98%	0,25	Surface rugueuse, agrégats	0,2-0,4	50

Ces résultats montrent que l'utilisation d'un alcool polyvinylique avec un faible poids moléculaire et un taux d'hydrolyse élevé permet d'avoir des agrégats de plus petites tailles. En conséquence, la brillance de la couche réceptrice d'encre est améliorée par rapport à l'exemple 6 réalisé avec de l'alcool polyvinylique de haut poids moléculaire.

Par ailleurs, les résultats des exemples 10 et 11 confirment, comme montré au paragraphe 8a), que la dilution de la formulation et l'augmentation du rapport PVA/polymère d'aluminosilicate permettent de réduire encore d'avantage la taille des agrégats et donc d'augmenter encore la brillance de la couche réceptrice d'encre.

La figure 4 représente la valeur %sec en sortie d'imprimante pour le matériau obtenu selon l'exemple 11. La vitesse de séchage pour l'exemple 11 est encore excellente bien que la couche réceptrice de l'exemple 11 présente des agrégats de plus petites tailles que celles des exemples 1 et 6. Pour l'exemple 11, l'impression est instantanément sèche. L'exemple 11 correspond à un bon

compromis pour la taille des agrégats, permettant d'obtenir une bonne vitesse de séchage ainsi qu'une bonne brillance.

REVENDEICATIONS

- 1 - Matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre, comprenant un support et au moins une couche réceptrice d'encre, caractérisé en ce que ladite couche réceptrice d'encre comprend au moins un liant hydrosoluble et au moins un polymère d'aluminosilicate susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:
- a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
 - b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate; et
 - c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b),
 - d) on ajoute au polymère d'aluminosilicate au moins un agent chélatant de l'aluminium, le rapport molaire entre les fonctions chélatantes de l'agent chélatant et l'aluminium du polymère d'aluminosilicate étant supérieur ou égal à 1.
- 2 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcali de l'étape a) pour préparer le polymère d'aluminosilicate est choisi parmi le groupe comprenant l'hydroxyde de sodium, de potassium, de lithium, la diéthylamine et la triéthylamine.

- 3 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que les groupes silanol utilisés pour préparer le polymère d'aluminosilicate sont fournis sous forme de billes de silice ou de verre.
- 5 4 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en aluminium utilisé pour préparer le polymère d'aluminosilicate est maintenue entre $1,5 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l.
- 10 5 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en aluminium utilisé pour préparer le polymère d'aluminosilicate est maintenue entre $4,4 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l.
- 15 6 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit rapport molaire alcali/Al pour préparer le polymère d'aluminosilicate est sensiblement égal à 2,3.
- 20 7 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit rapport molaire alcali/Al pour préparer le polymère d'aluminosilicate est sensiblement égal à 3.
- 25 8 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate comprend, après l'étape b) et avant l'étape c), une étape e), selon laquelle on ajoute de l'alcali de manière à atteindre le rapport molaire alcali/Al égal à 3 si ce rapport n'a pas déjà été atteint au cours de l'étape a).
- 30 9 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables est un produit résultant du mélange en milieu aqueux (i) d'un composé choisi dans le groupe constitué par les sels d'aluminium, les

alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium et (ii) d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables.

- 5 10 - Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit précurseur mixte d'aluminium et de silicium est le produit résultant du mélange (i) d'un halogénure d'aluminium et (ii) d'un alcoxyde de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables.
- 10 11 - Matériau selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit alcoxyde de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables est l'orthosilicate de tétraméthyle ou l'orthosilicate de tétraéthyle.
- 15 12 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape d) est appliquée directement au polymère d'aluminosilicate résultant de l'étape b) ou de l'étape c) ou au moment de la préparation de la composition de couchage pour la couche réceptrice d'encre à partir d'un polymère d'aluminosilicate résultant de l'étape c).
- 20 13 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent chélatant de l'aluminium est choisi parmi le groupe comprenant les acides carboxyliques, les acides phosphoniques, les acides phosphiniques, les acides sulfoniques, les acides difonctionnels, leurs esters et anhydrides, et les amino acides.
- 25 14 - Matériau selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit agent chélatant de l'aluminium est choisi parmi le groupe comprenant HCOOH , R_1COOH , où R_1 est choisi parmi le groupe $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$, n étant compris entre 0 et 12, CF_3 , C_6H_5 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, les cycles aromatiques substitués, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$; $\text{R}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ où R_2 est choisi parmi le groupe comprenant CH_3 , C_6H_5 ; $\text{R}_3\text{SO}_3\text{H}$ où R_3 est choisi
30 parmi le groupe comprenant $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$, n étant compris entre 0 et 5; $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, $n = 0-8$; les acides difonctionnels aromatiques;

$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$, $n = 2, 4$; les hydroxy acides aliphatiques;
 $\text{HOOC}(\text{CH}_2\text{OH})_n\text{COOH}$, $n = 1-2$; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$.

5 15 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape d) comprend
une première addition d'acide acétique suivie de l'addition d'un autre agent
chélatant de l'aluminium.

10 16 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite couche
réceptrice d'encre comprend entre 5 et 95% en poids de polymère
d'aluminosilicate par rapport au poids total de la couche réceptrice sèche.

17 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant hydrosoluble
est la gélatine ou l'alcool polyvinylique.

1/6

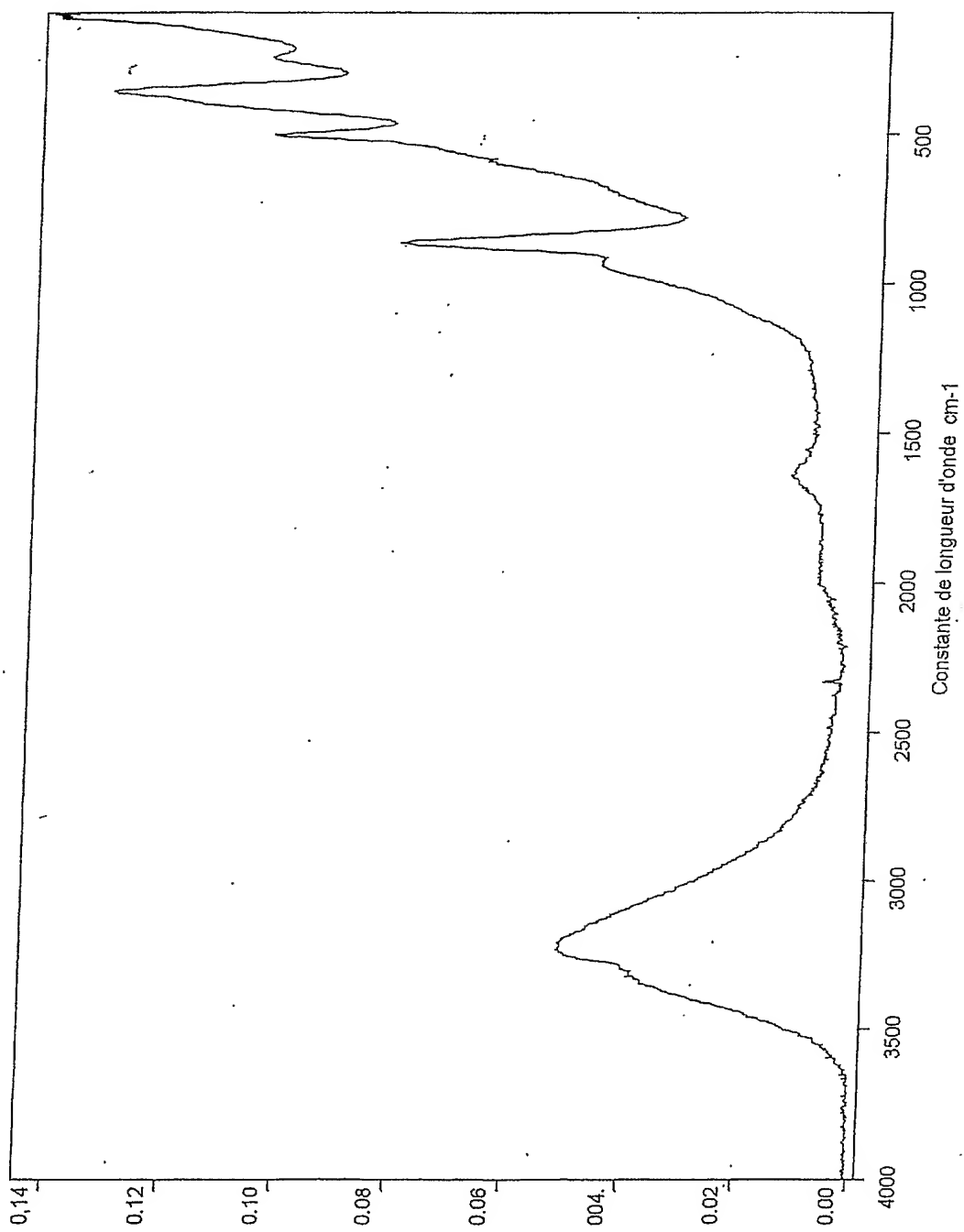


FIG. 1

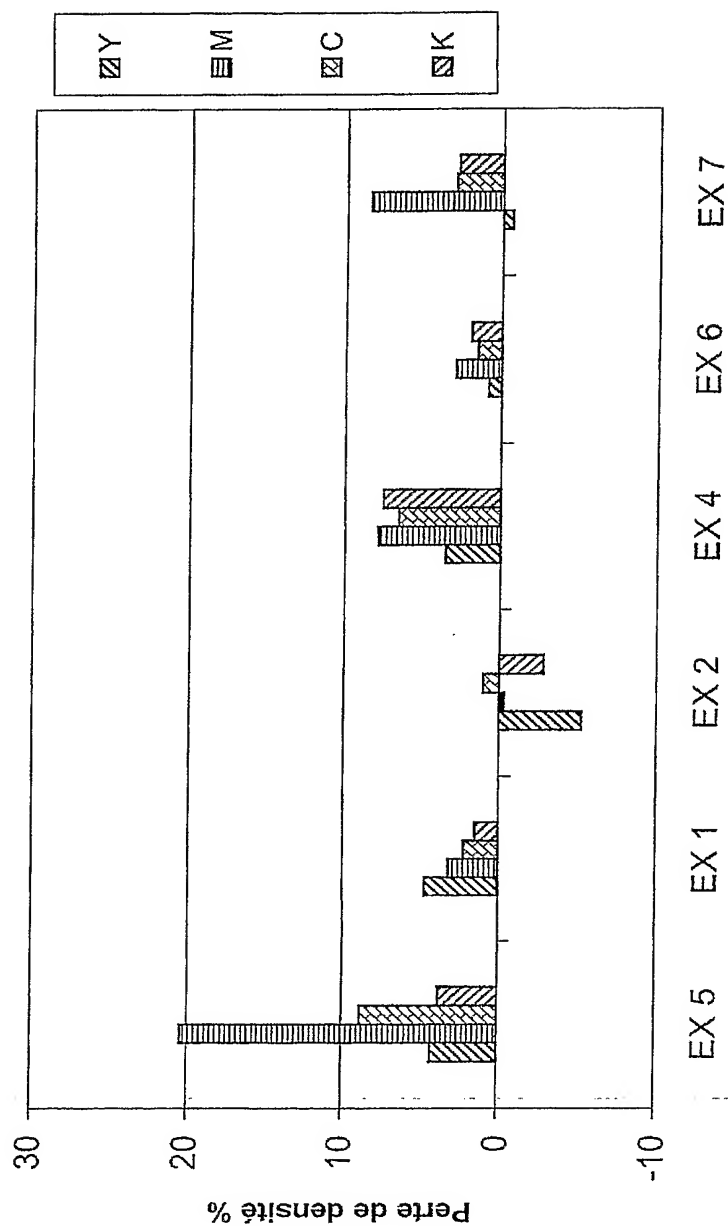


FIG. 2

3/6

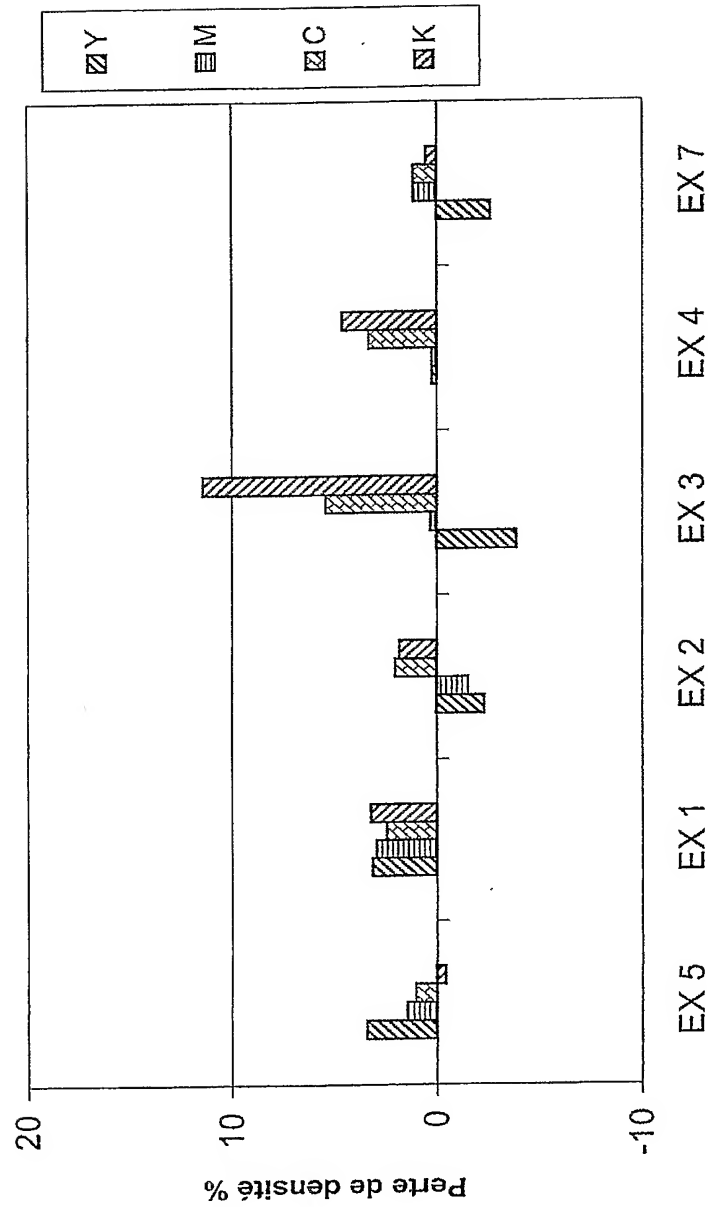


FIG. 3

4/6

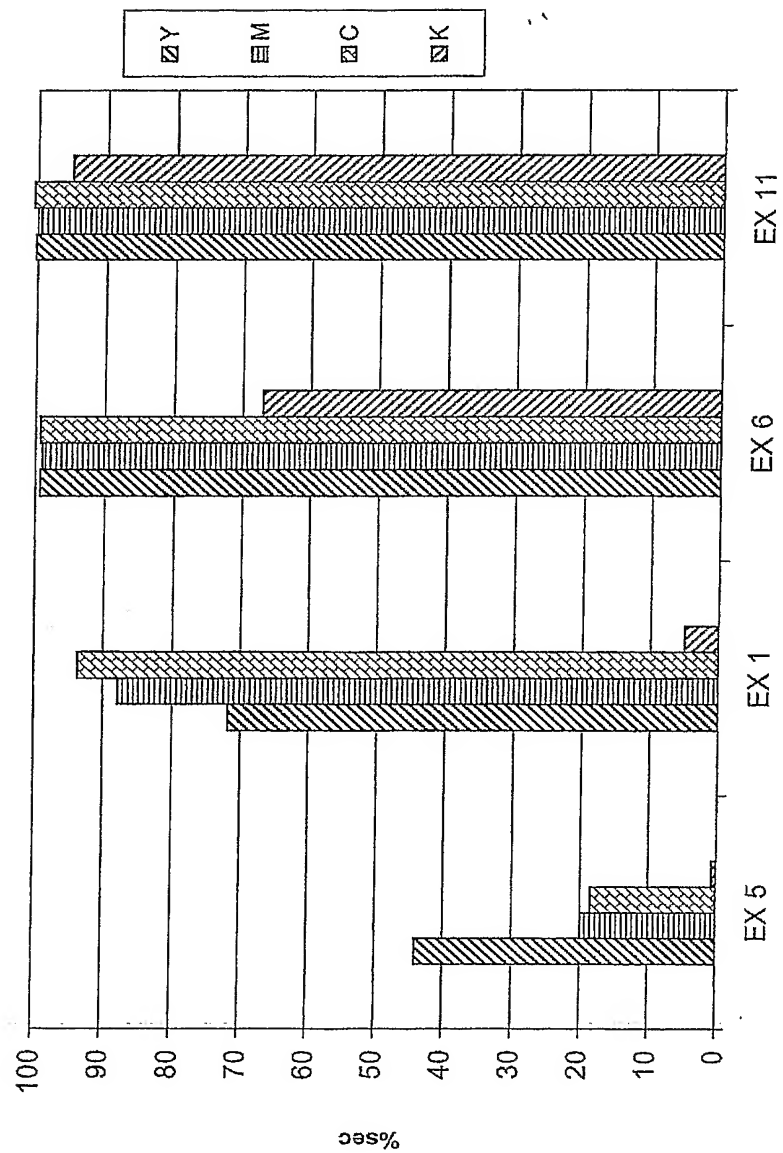


FIG. 4

5/6

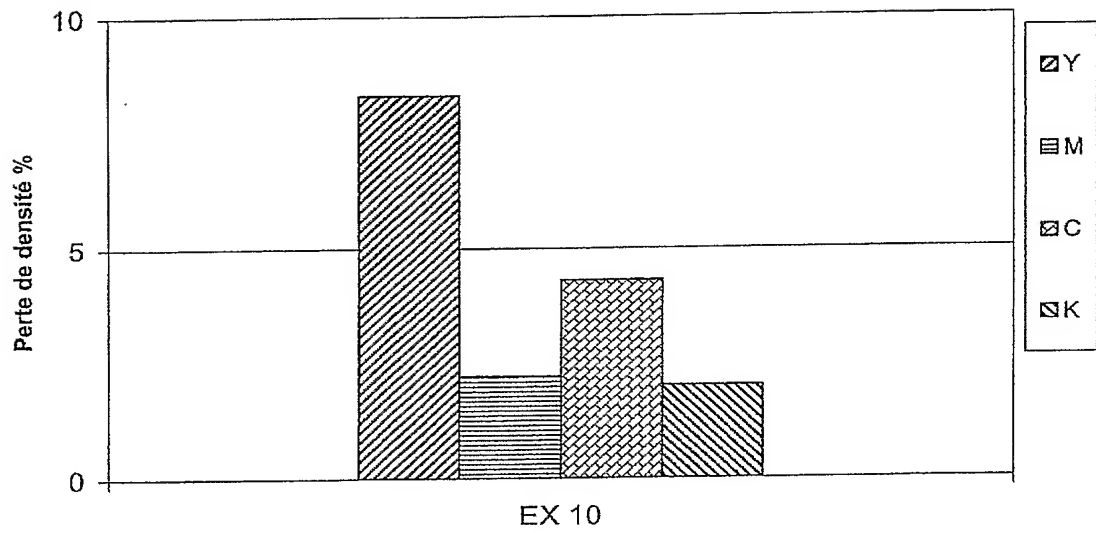
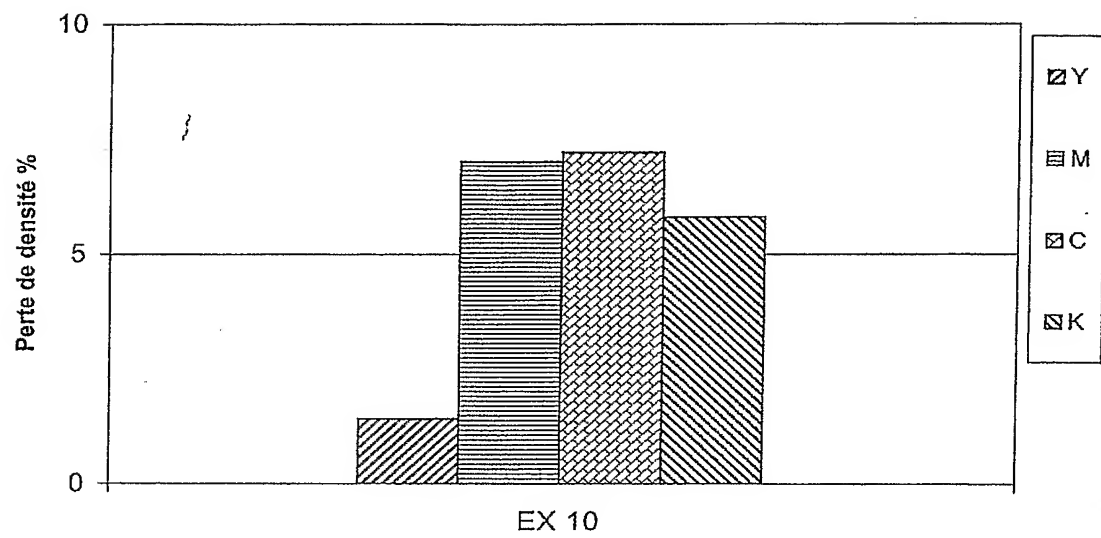


FIG. 5

6/6

**FIG. 6**



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		87038
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0314956
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
EASTMAN KODAK COMPANY		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	DESROUSSEAUX
	Prénoms	Stéphanie, Véronique
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle
	Code postal et ville	17 111 021 CHALON-SUR-SAONE Cédex
Société d'appartenance (facultatif)		KODAK INDUSTRIE
2	Nom	PONCELET
	Prénoms	Olivier, Jean, Christian
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle
	Code postal et ville	17 111 021 CHALON-SUR-SAONE Cédex
Société d'appartenance (facultatif)		KODAK INDUSTRIE
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	1 1 1 1 1
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Chalon, le 18 décembre 2003 Anne-Claire HONORE - Mandataire		



1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840. 84

PCT/EP2004/013753

